

Казанский государственный университет

На правах рукописи

**ВАРФОЛОМЕЕВ МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ**

**КООПЕРАТИВНОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В  
РАСТВОРЕ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2007

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Соломонов Борис Николаевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор  
Коваленко Валерий Игнатьевич  
доктор химических наук, профессор  
Шубина Елена Соломоновна

Ведущая организация Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук (Москва)

Защита диссертации состоится 1 марта 2007 года в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан \_\_ января 2007 года.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета Д 212.081.03  
кандидат химических наук, доцент

Казымова М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время интересы многих ученых связаны с изучением межмолекулярных взаимодействий в растворе, поскольку они играют большую роль в осуществлении различных процессов в конденсированной фазе. Одним из наиболее важных видов межмолекулярных взаимодействий является водородная связь. Водородные связи обладают свойством неаддитивности или кооперативности, под которыми понимается упрочнение или ослабление водородной связи в сложных комплексах по сравнению с водородной связью в двойных комплексах из-за взаимного влияния молекул на свойства друг друга. На сегодняшний день показано, что кооперативные эффекты играют одну из главных ролей в связывании веществ селективными сенсорами, молекулярном распознавании, обуславливают устойчивость многих супрамолекулярных систем. К настоящему времени достигнут относительно небольшой прогресс в изучении количественных параметров кооперативных эффектов в растворе, несмотря на то, что кооперативность, как явление, проявляет себя в различных областях химии, физики и биологии. В связи с этим, на современном этапе развития науки, возникает необходимость в разработке принципов определения количественных параметров кооперативности водородных связей в растворе, которые позволят анализировать проявление данного эффекта в различных физико-химических и биологических процессах.

**Цель работы.** Основной целью данной диссертационной работы является создание принципов определения количественных параметров кооперативности водородных связей в растворах органических неэлектролитов методами ИК-спектроскопии и калориметрии растворения. На пути к достижению этой цели перед нами стояли следующие задачи:

- создание универсального метода разделения энтальпии сольватации на энтальпии неспецифической сольватации и специфического взаимодействия;
- разработка метода анализа влияния среды на частоты поглощения в ИК-спектрах;
- разработка методов оценки кооперативного влияния протонодонорных и протоноакцепторных растворителей на прочность водородных связей в тройных комплексах;
- разработка методов определения энтальпии кооперативной водородной связи в кластерах самоассоциированных жидкостей и их комплексах с протоноакцепторами, протонодонорами и амфифильными соединениями;
- оценка влияния размера кластера на величину энтальпии кооперативной водородной связи.

**Научная новизна работы и выносимые на защиту положения.** В ходе работы впервые проведено системное исследование кооперативности водородных связей в растворах органических неэлектролитов и сформулированы принципы определения количественных параметров данного явления. На защиту выносятся следующие положения:

- общий подход к анализу влияния среды, за счет неспецифических взаимодействий, на частоты поглощения в ИК-спектрах;
- новый параметр растворителя, характеризующий способность к неспецифическим взаимодействиям растворителя с растворенным веществом;
- способы расчета коэффициентов кооперативности в тройных комплексах различного состава, образующихся в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях;
- выявлено, что свойства изученных кооперативных комплексов в растворе идентичны свойствам кооперативных комплексов в аргоновой матрице;
- термодинамический метод определения энтальпий кооперативной водородной связи в кластерах самоассоциированных жидкостей и их комплексах с протоноакцепторами, протонодонорами и амфифильными соединениями;
- схема расчета энергий образования димеров в ассоциированных растворителях;
- способ оценки влияния размера кластера на энтальпию кооперативной водородной связи;

**Практическая значимость работы** состоит в том, что полученные результаты могут составить фундаментальную основу количественного изучения проявления кооперативности водородных связей в различных физико-химических и биологических процессах. Предложенные в работе новые методы количественного изучения кооперативных взаимодействий позволят глубже познать их природу.

Разработанные подходы дают возможность детально анализировать влияние среды на характеристики спектров поглощения, скорости химических реакций, реакционную способность многих веществ и прогнозировать их в различных растворителях.

Предложенный метод разделения энтальпии сольватации на энтальпии неспецифической сольватации и специфического взаимодействия дает возможность получать энергетические параметры образования водородных связей.

**Личный вклад автора** заключается в изучении неспецифической сольватации и специфических взаимодействий в системах растворимое вещество – растворитель; изучении влияния сольватационных эффектов на частоты полос поглощения; исследовании кооперативности водородных связей в растворе методами ИК-спектроскопии и калориметрии растворения; математической обработке данных эксперимента; построении графиков и таблиц; обобщении полученных результатов и анализе литературных данных.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на V, VI научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов "Материалы и технологии XXI века" (Казань 2005, 2006 г.), на итоговой научной конференции КГУ (Казань 2005 г.), на XV международной конференции по химической термодинамике в России (Москва 2005 г.), на международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" (Москва 2006 г.), на III международной конференции "Hydrogen bonding and Molecular interactions" (Киев 2006 г.), на XIII симпозиуме по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Санкт-Петербург 2006 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 7 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных российских изданиях, а также в тезисах 10 докладов на конференциях различного уровня (региональных, всероссийских, международных). Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с д.х.н. профессором Соломоновым Б.Н., осуществлявшим руководство исследованием, с к.х.н. доцентом Новиковым В.Б., с к.ф.-м.н. н.с. Климовицким А.Е., с к.б.н. с.н.с. Файзуллиным Д.А., принимавшими участие в обсуждении результатов. Автор считает своим долгом выразить им искреннюю благодарность за постоянное внимание к работе и поддержку в процессе проводимых исследований. Под руководством автора выполнены курсовые и дипломные работы Абайдуллиной Д.И., Гайнутдиновой Н.З. и Сайфуллиной Л.И.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 227 страницах, содержит 33 таблицы, 68 рисунков, 8 схем и 337 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе рассмотрены литературные данные по проблеме неаддитивности межмолекулярных взаимодействий, подробно описаны и проанализированы теоретические и экспериментальные методы исследования кооперативности водородных связей, рассмотрены примеры проявления данного явления в биологических и супрамолекулярных системах. Во второй главе приводятся методики очистки объектов исследования и проведения калориметрических и ИК-спектральных экспериментов. Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов. В ней описаны предложенные подходы по выделению вклада энтальпии специфического взаимодействия из энтальпии сольватации, по оценке влияния растворителя на частоты ИК-спектров, сформулированы принципы определения количественных параметров кооперативности водородных связей в растворе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32734а, молодежного гранта НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века" и гранта Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» 34045 Р.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ.

В качестве основных объектов исследования были выбраны алифатические и ароматические спирты, поскольку они обладают как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами, а, следовательно, способны к ассоциации и образованию кооперативных водородных связей. Спирты являются наиболее простыми ассоциированными жидкостями, что позволило нам разработать фундамент, на котором будут строиться исследования более сложных систем. В работе использовано большое количество протоноакцепторов, относящихся к различным классам органических соединений. Выбор их обусловлен желанием проанализировать зависимость вклада кооперативных эффектов от структуры и свойств взаимодействующих молекул, а также возможностью расчета коэффициентов кооперативности водородных связей в различных системах. В работе использовался широкий набор органических растворителей при изучении влияния сольватационных эффектов на частоты поглощения в ИК-спектрах.

На наш взгляд, только сочетание спектральных и термодинамических методов дает возможность корректно оценить влияние кооперативности водородных связей на различные физико-химические и биологические процессы. Поэтому в нашей работе мы использовали совместно два метода измерения: ИК-спектроскопию и калориметрию растворения. С помощью первого метода были изучены кооперативные водородные связи в тройных комплексах. Второй метод дал возможность разработать подходы по определению энтальпии кооперативной водородной связи различных молекул с кластерами реальных ассоциированных жидкостей.

### 2. НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА С РАСТВОРИТЕЛЕМ.

Для того чтобы выделить энтальпию специфического взаимодействия соединения А с растворителем S ( $\Delta H_{вз(сп)}^{A/S}$ ), которая отражает донорно-акцепторное взаимодействие или образование водородной связи, из энтальпии сольватации А в S ( $\Delta H_{сольв}^{A/S}$ ), нужно уметь вычленять вклад неспецифической сольватации ( $\Delta H_{сольв(несп)}^{A/S}$ ) (уравнение 1).

$$\Delta H_{сольв}^{A/S} = \Delta H_{сольв(несп)}^{A/S} + \Delta H_{вз(сп)}^{A/S} \quad (1)$$

Энтальпия неспецифической сольватации содержит не только энтальпию неспецифического взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем ( $\Delta H_{вз(несп)}^{A/S}$ ), но и вклад образования полости ( $\Delta H_{пол}^{A/S}$ ), который связан с разрывом части взаимодействий растворитель-растворитель в процессе сольватации (уравнение 2):

$$\Delta H_{сольв(несп)}^{A/S} = \Delta H_{пол}^{A/S} + \Delta H_{вз(несп)}^{A/S} \quad (2)$$

Нами предложено уравнение для расчета энтальпии неспецифической сольватации. Оно базируется на предположении (3), что разница между энтальпиями неспецифического взаимодействия растворенного вещества с растворителем S и циклогексаном пропорциональна разнице между энтальпиями неспецифического взаимодействия со стандартным растворителем S<sub>0</sub> и циклогексаном. Под стандартным понимается растворитель, который не вступает в специфические взаимодействия с растворяемым соединением. В зависимости от изучаемой системы в качестве S<sub>0</sub> может быть использован тетрахлорметан, бензол и др.

$$\Delta H_{вз(несп)}^{A/S} - \Delta H_{вз(несп)}^{A/C_6H_{12}} = q \times [\Delta H_{вз(несп)}^{A/S_0} - \Delta H_{вз(несп)}^{A/C_6H_{12}}] \quad (3)$$

Фактор  $q$  является константой для любых растворимых соединений  $A$  в определенном растворителе  $S$ . Энтальпия неспецифической сольватации какого-либо растворимого соединения в насыщенных углеводородах минимальна среди растворителей при  $T = 298$  К. Следовательно, значение  $(\Delta H_{\text{вз(несп)}}^{A/C_6H_{12}})$  можно считать за энтальпию общего дисперсионного взаимодействия. Произведение  $[q \times (\Delta H_{\text{вз(несп)}}^{A/S_0} - \Delta H_{\text{вз(несп)}}^{A/C_6H_{12}})]$  в уравнении (3) представляет дополнительное дисперсионное взаимодействие растворимого соединения  $A$  с растворителем  $S$ .

Расчет энтальпий неспецифического взаимодействия по уравнению (2) требует знания энтальпий образования полости. Экспериментально их измерить невозможно, но существует метод для определения этих значений относительно алканов. Используя характеристические объемы Мак-Говена  $V_X^A$  как меру объема молекулы растворимого вещества, можно получить уравнение (4) для расчета относительных энтальпий образования полости:

$$\Delta H_{\text{пол}}^{A/S} - \Delta H_{\text{пол}}^{A/C_6H_{12}} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A, \quad (4)$$

где  $\delta h^S$  и  $\delta h^{C_6H_{12}}$  являются удельными относительными энтальпиями образования полости для растворителей  $S$  и циклогексана. Эти значения могут быть определены из энтальпий растворения линейного алкана в изучаемом растворителе (уравнение 5):

$$\delta h^S = \frac{\Delta H_p^{\text{алкан} / S}}{V_X^{\text{алкан}}}, \quad (5)$$

Насыщенные углеводороды не взаимодействуют специфически с растворимыми соединениями так же, как и  $S_0$ . Следовательно, для таких систем энтальпии неспецифической сольватации равны энтальпии сольватации (уравнения 6а,б).

$$\Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/C_6H_{12}} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A/C_6H_{12}} \quad \Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S_0} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A/S_0} \quad (6а,б)$$

Комбинируя уравнения (2-6) можно получить следующее соотношение для расчета энтальпии неспецифической сольватации:

$$\Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A + \Delta H_{\text{сольв}}^{A/C_6H_{12}} + q \times [(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A] \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности  $q$  в этом уравнении определяется для каждого растворителя методом регрессионного анализа. Мы провели сопоставление значений  $q$  с различными параметрами растворителя. Наиболее хорошая корреляция получилась между коэффициентом  $q$  и квадратным корнем из удельной относительной энтальпии образования полости (коэффициент корреляции 0.98, стандартное отклонение 0.09). Значение  $(\sqrt{\delta h^S})$  в дальнейшем обозначено нами как  $S_{vw}$ .

После преобразований уравнение (7) приняло следующий вид (8):

$$\Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A + \Delta H_{\text{сольв}}^{A/C_6H_{12}} + (a_{S_0} + b_{S_0} \times S_{vw}) \times [(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A] \quad (8)$$

где  $a_{S_0}$  и  $b_{S_0}$  - эмпирические константы для каждого  $S_0$ .

Комбинируя уравнения (1) и (8) можно рассчитать энтальпию специфического взаимодействия любого растворимого соединения с растворителем (уравнение 9):

$$\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{A/S} = \Delta H_p^{A/S} - (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}} - (a_{S_0} + b_{S_0} \times S_{vw}) \times [(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V_X^A] \quad (9)$$

Нами определено более 300 величин энтальпий специфического взаимодействия растворимых соединений с растворителем. На рис. 1 проведено сопоставление рассчитанных энтальпий специфического взаимодействия с литературными величинами для 80 систем. При этом стандартное отклонение  $\Delta H_{вз(сп)}^{A/S}$  от средних значений  $\Delta H_{компл}^{A/S}$  составило 1.8 кДж/моль. Этот факт подтверждает работоспособность предложенного метода по разделению энтальпии сольватации на энтальпию неспецифической сольватации и энтальпию специфического взаимодействия.

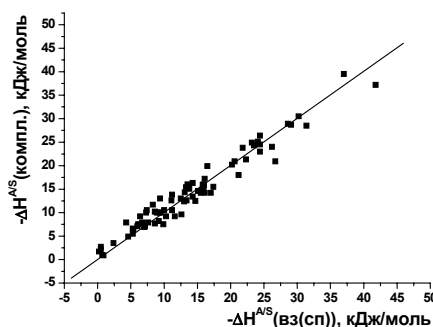


Рис. 1. Сопоставление значений энтальпий специфического взаимодействия, рассчитанных по уравнению (9), с литературными данными по энтальпиям комплексообразования.

### 3. НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ЧАСТОТЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ.

Нами предлагается новый метод анализа эффектов среды на частоты поглощения в ИК-спектрах. Этот метод основан на использовании нового параметра растворителя, ответственного за неспецифические (ван дер Ваальсовы) взаимодействия между молекулами растворимого вещества и растворителем. Предложенный параметр был взят из уравнения (8) для расчета энтальпий неспецифической сольватации. В этом уравнении величина  $S_{VW}$  отвечает за свойства растворителя. Исходя из этого, можно заключить, что если изучать влияние сольватационных эффектов на какой-либо процесс, и они будут осуществляться по неспецифическому типу, то вклад их должен линейно зависеть от значений  $S_{VW}$ . Соответствующее предположение было проверено при изучении влияния среды на частоты поглощения валентных колебаний в ИК – спектрах.

#### Влияние среды на частоты валентных колебаний X-H групп в комплексах X-H...B.

В работе изучено влияние среды на частоты валентных колебаний X-H группы ( $X = O, N$ ) комплексов метанола, 2,2,2-трифторэтанола, фенола и дифениламина с различными основаниями (B) в серии растворителей. Анализ полученных спектров показал, что значения частот X-H групп одних и тех же комплексов, измеренные в разных средах, сильно отличаются между собой. Это связано с проявлением сольватационных эффектов. Положение полос X-H групп комплексов, образующихся при взаимодействии одного протонодонора с разными основаниями в одном и том же растворителе, также существенно меняется. Это хорошо видно из ИК-спектров, причем, чем сильнее основание, тем меньше частота X-H группы в комплексе, что вызвано образованием более прочной водородной связи. В целом, для систем с водородными связями в растворе экспериментальный сдвиг частоты X-H группы комплекса относительно частоты свободной X-H группы в газовой фазе представляет сумму (уравнение 10) вкладов водородной связи ( $\Delta\nu_{BC}$ ) и неспецифической сольватации ( $\Delta\nu_{BB}$ ).

$$\Delta\nu_{эсп} = \Delta\nu_{BC} + \Delta\nu_{BB} \quad (10)$$

Значения сдвигов частот X-H групп исследуемых комплексов в серии растворителей были сопоставлены с величинами параметра растворителя  $S_{VW}$ . Во всех случаях оказалось,

что сдвиги частот X-H групп линейно зависят от  $S_{VW}$ . На рис. 2а приведен пример такой зависимости для комплекса метанол-тетрагидрофуран. Анализ величин коэффициентов корреляций и стандартных отклонений ( $R > 0.98$ ,  $S_0 < 6 \text{ см}^{-1}$ ) для 40 линейных зависимостей между сдвигами частот X-H групп комплексов (X-H...B) в различных растворителях и  $S_{VW}$  показывает, что предложенный параметр  $S_{VW}$  хорошо описывает влияние неспецифических (ван дер Ваальсовых) взаимодействий на сдвиги частот O-H и N-H групп в комплексах с водородной связью. На основе полученных данных можно записать соотношение (11):

$$\Delta \nu_S^{X-H...B} = a_B + b_B \times S_{VW}, \quad (11)$$

где  $a_B$  и  $b_B$  - эмпирические коэффициенты, отражающие чувствительность частоты X-H группы в определенном комплексе к влиянию среды. Уравнение (11) дает возможность рассчитать значение частоты X-H группы, образовавшей водородную связь, в любом растворителе, для которого известна величина параметра  $S_{VW}$ .

Предложенная методика была применена для изучения влияния неспецифических сольватационных эффектов на характеристики ИК-спектров димеров алифатических спиртов. Измеренные нами частоты валентных колебаний связанных O-H групп димеров алифатических спиртов в различных средах были сопоставлены с величинами параметра  $S_{VW}$ , используемых растворителей. На рис. 2б продемонстрирован пример зависимости сдвигов частот O-H группы димера метанола от  $S_{VW}$ .

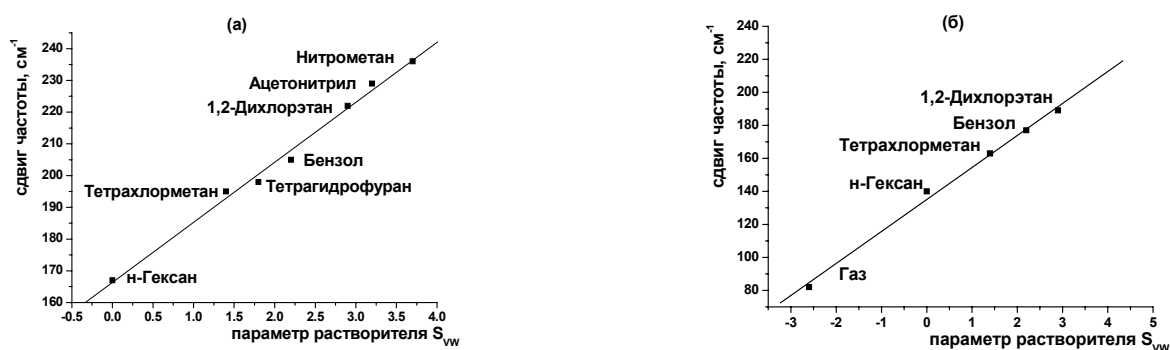


Рис. 2. Корреляции между сдвигами частот O-H групп комплекса метанол- тетрагидрофуран (а) и димера метанола (б) и параметром растворителя  $S_{VW}$ .

В таблице 1 приведены параметры корреляций между значениями сдвигов частот O-H групп димеров алифатических спиртов в различных растворителях относительно частоты O-H группы в н-гексане и величинами параметра  $S_{VW}$ .

Таблица 1. Параметры корреляций сдвигов частот валентных колебаний O-H групп димеров алифатических спиртов с величинами  $S_{VW}$  ( $\Delta \nu = a_{ROH} + b_{ROH} \times S_{VW}$ ).

Спирт	$a_{ROH}$	$b_{ROH}$	R	$S_0, \text{см}^{-1}$
Метанол	0.2	20.4	0.99	0.3
Этанол	0.2	17.0	0.99	1.4
Пропанол-2	-0.4	15.9	0.99	0.8
Бутанол-1	-1.4	18.6	0.99	2.9
Бутанол-2	-0.3	14.6	0.99	2.5
трет-Бутанол	-0.3	10.7	0.99	1.8
2-Метилпропанол-1	-0.5	18.3	0.99	0.9
Гексанол-1	-0.7	17.4	0.99	1.3
Октанол-1	-0.3	17.6	0.99	1.6
2,2,2-Трифторэтанол	-1.7	16.1	0.99	2.8



Данные таблицы 1 подтверждают, что предложенная методика позволяет корректно описывать влияние среды на ИК – спектральные характеристики. С помощью корреляций  $\Delta\nu = a_{\text{РОН}} + b_{\text{РОН}} \times S_{\text{VW}}$  можно рассчитать частоты валентных колебаний О-Н групп димеров алифатических спиртов в любом растворителе, даже если он способен образовывать водородные связи с ними.

### Влияние среды на частоты валентных колебаний свободных О-Н групп спиртов.

Для анализа влияния среды на частоты валентных колебаний свободных О-Н групп были выбраны растворители, которые не образуют сильных водородных связей с протонами О-Н группы спиртов, и для которых известны значения  $S_{\text{VW}}$ .

Нами проведено измерение частот свободных О-Н групп различных спиртов в серии растворителей. Среда оказывает заметное влияние на положение полос О-Н групп, что хорошо видно из рис. 3. Измеренные сдвиги частот были сопоставлены с параметром растворителя  $S_{\text{VW}}$ . Во всех случаях была обнаружена линейность между значениями  $\Delta\nu_{\text{своб}}^{\text{ОН}}$  и  $S_{\text{VW}}$ . На рис. 4 продемонстрирована зависимость между сдвигами частоты свободной О-Н группы метанола и величинами  $S_{\text{VW}}$ . Параметры корреляций для 14 спиртов показывают работоспособность предложенного подхода к описанию влияния неспецифических взаимодействий, в том числе и на частоты валентных колебаний свободных О-Н групп.

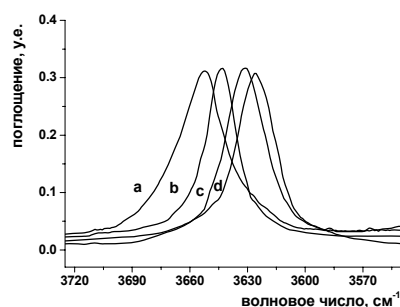


Рис. 3. Полосы поглощения свободной О-Н группы метанола в растворителях: а – н-гексан, б – тетрахлорметан, с – хлороформ, d – дихлорметан

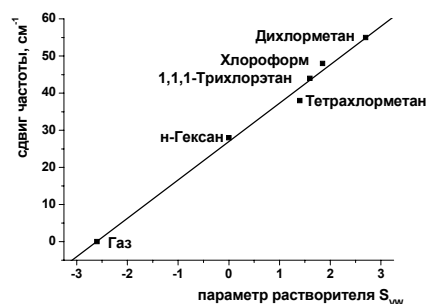


Рис. 4. Корреляция сдвигов частот свободной О-Н группы метанола с параметром растворителя  $S_{\text{VW}}$

### Влияние среды на частоты валентных колебаний свободных Х=О и С-Вг групп молекул.

Мы проанализировали влияние среды на частоты валентных колебаний свободных Х=О и С-Вг групп ( $X = C, P, S, N$ ). В данном случае сольватационный эффект имеет меньшую величину в сравнении с влиянием среды на частоты валентных колебаний О-Н групп. Нами проведено сопоставление частот исследуемых групп в различных растворителях с величинами параметра  $S_{\text{VW}}$ . На рис. 5 приведен пример корреляции частот поглощения Р=О группы диметилгидрофосфоната с параметром  $S_{\text{VW}}$ . Значения коэффициентов корреляции для исследуемых систем оказались больше 0.95, а величины стандартного отклонения не превышали  $2.6 \text{ см}^{-1}$ . Эти результаты расширяют границы применения предложенного подхода к анализу влияния среды на частоты поглощения в ИК-спектрах.

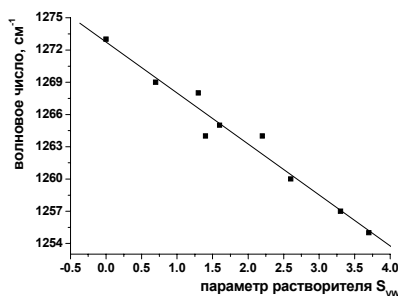


Рис. 5. Корреляция частот Р=О группы диметилгидрофосфоната с параметром  $S_{\text{VW}}$ .

## Новый подход к определению частот поглощения свободных и связанных групп в газовой фазе.

Нами разработан универсальный метод определения частот валентных колебаний групп в свободных молекулах, а также в комплексах с водородной связью в газовой фазе ( $\nu^{газ}$ ), исходя из данных для раствора. Значения  $\nu^{газ}$  определяются по уравнению (12):

$$\nu^{газ} = a + b \times S_{vw}^{газ} \quad (12)$$

Величины  $a$  и  $b$  находятся из корреляций между частотами исследуемых групп молекул в серии растворителей, которые не способны вступать в специфические взаимодействия с растворяемыми объектами, и параметром  $S_{vw}$ . Значение  $S_{vw}^{газ}$  определено на основе экспериментально полученных сдвигов частот О-Н групп комплексов метанола с различными протоноакцепторами в газе. В среднем величина  $S_{vw}^{газ}$  оказалось равной  $-2.6$  ( $\text{кДж}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2} \cdot 10$ ). По уравнению (12) рассчитаны значения частот валентных колебаний характеристических групп в некоторых комплексах с водородной связью и свободных молекулах. Они хорошо согласуются с результатами экспериментальных измерений этих частот в газовой фазе (таблица 2).

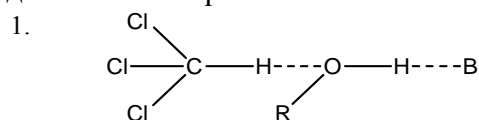
Таблица 2. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений частот валентных колебаний групп в комплексах и свободных молекулах в газовой фазе ( $\text{см}^{-1}$ ).

Объект (группа)	$\nu_{расч}^{газ}$	$\nu_{эксп}^{газ}$
Фенол + 1,4-Диоксан (О-Н)	3451	3455
Фенол + Диэтиловый эфир (О-Н)	3428	3425
Фенол + Тетрагидрофуран (О-Н)	3432	3435
Ацетофенон (C=O)	1706	1709
Этилацетат (C=O)	1761	1762
Диметилгидрофосфонат (P=O)	1785	1789
Диметилсульфоксид (S=O)	1103	1103
Метилнитрит (транс) (N=O)	1682	1678
2-Бромпропан (C-Br)	549	551

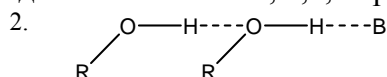
Предложенный метод может оказаться полезным для расчета значений частот валентных колебаний характеристических групп в комплексах с водородной связью в газовой фазе, определение которых экспериментальным путем является трудоемким.

## 4. РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ КООПЕРАТИВНОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В РАСТВОРЕ.

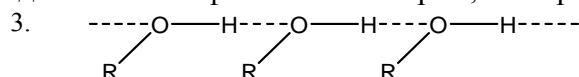
Нами разработаны принципы определения количественных параметров кооперативности водородных связей в растворе. Для этого мы использовали методы ИК-спектроскопии и калориметрии растворения. Это позволило изучить кооперативность водородных связей в различных системах:



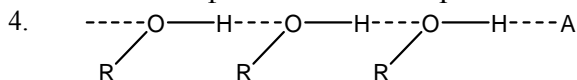
где ROH – метанол, 2,2,2-трифторэтанол; В – протоноакцепторы.



где ROH – алифатические спирты; В – протоноакцепторы.



где ROH – алифатические или ароматические спирты



где ROH – алифатические спирты; А – протоноакцепторы, протонодоноры, спирты.

#### Кооперативное влияние протонодонорных растворителей на прочность водородных связей.

Кооперативность водородных связей вносит вклад в сдвиг частоты О-Н группы комплексов ROH...B в растворе за счет специфических взаимодействий с протонодонорным растворителем, в результате чего  $\Delta\nu_{\text{экс}}$  он становится равным сумме (13):

$$\Delta\nu_{\text{экс}} = \Delta\nu_{\text{BC}} + \Delta\nu_{\text{BB}} + \Delta\nu_{\text{кооп}} \quad (13)$$

где  $\Delta\nu_{\text{BC}}$  - сдвиг частоты, связанный с образованием водородной связи ROH...B;  $\Delta\nu_{\text{BB}}$  - сдвиг частоты, связанный с переносом комплекса в раствор, обусловлен ван дер Ваальсовыми взаимодействиями;  $\Delta\nu_{\text{кооп}}$  - вклад, вызванный кооперативностью взаимодействий.

Нами предложена общая методика определения  $\Delta\nu_{\text{кооп}}$ . Сначала рассчитываются параметры зависимостей между  $\Delta\nu_{\text{экс}}$  и  $S_{\text{vw}}$  для комплексов ROH...B в апротонных растворителях. Так как  $\Delta\nu_{\text{BC}}$  является константой, только величина  $\Delta\nu_{\text{BB}}$  зависит от  $S_{\text{vw}}$ . Если известны величины  $S_{\text{vw}}$  для протонодонорных растворителей, способных к кооперативным взаимодействиям, по уравнениям  $\Delta\nu^S = a_B + b_B \times S_{\text{vw}}$  можно рассчитать значения ( $\Delta\nu^* = \Delta\nu_{\text{BC}} + \Delta\nu_{\text{BB}}$ ) комплексов ROH...B в их среде. Следовательно, появляется возможность определить вклад  $\Delta\nu_{\text{кооп}}$  в виде разности (14):

$$\Delta\nu_{\text{кооп}} = \Delta\nu_{\text{экс}} - \Delta\nu^* \quad (14)$$

В свою очередь, значения коэффициентов кооперативности можно вычислить из соотношения (15):

$$A_b = \frac{\Delta\nu_{\text{экс}}}{\Delta\nu^*} \quad (15)$$

Значение коэффициента кооперативности  $A_b$  зависит от выбора частоты поглощения свободной О-Н группы ( $\nu_{\text{своб}}^{\text{O-H}}$ ). По нашему мнению, выбор  $\nu_{\text{своб}}^{\text{O-H}}$  должен остановиться на частоте свободной О-Н группы в исследуемом растворителе  $\nu_{\text{своб}}^{(\text{O-H})\text{Y-H}}$ , поскольку частоты кооперативных комплексов определяются в этой же среде.

Нами были изучены кооперативные взаимодействия в комплексах метанола и 2,2,2-трифторэтанола с основаниями, проявляющиеся при их растворении в протонодонорном растворителе хлороформе. В таблице 3 представлены наблюдаемые сдвиги частот валентных колебаний О-Н групп данных комплексов в хлороформе относительно частоты свободной О-Н группы в этом же растворителе. Во всех случаях в спектрах исследуемых систем наблюдалась только одна полоса связанных О-Н групп, что говорит о присутствии в растворе одного типа комплексов. Данный факт подтвержден концентрационными исследованиями полосы поглощения О-Н группы 2,2,2-трифторэтанола в комплексе с ацетонитрилом в хлороформе, которые показывают, что с увеличением концентрации спирта форма полосы, относящейся к связанным О-Н группам ( $3457 \text{ см}^{-1}$ ), не изменяется, она остается симметричной даже при большой концентрации спирта. С помощью данных ИК-спектральных измерений были рассчитаны величины  $\Delta\nu_{\text{расч}}^{\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{B}}$  ( $\Delta\nu_{\text{расч}}^{\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{B}} = \Delta\nu^* = \Delta\nu_{\text{BC}} + \Delta\nu_{\text{BB}}$ ).

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментально полученные сдвиги частот О-Н групп комплексов метанола и 2,2,2-трифторэтанола с основаниями в хлороформе (см<sup>-1</sup>), а также коэффициенты кооперативности водородных связей.

Основание	$\Delta\nu_{расч}^{CH_3OH...B}$	$\Delta\nu_{эксп}^{CH_3OH...B}$	$A_b^{CH_3OH}$	$\Delta\nu_{расч}^{CF_3CH_2OH...B}$	$\Delta\nu_{эксп}^{CF_3CH_2OH...B}$	$A_b^{CF_3CH_2OH}$
Ацетон	111	137	1.23	177	187	1.06
Ацетонитрил	74	105	1.43	138	155	1.12
Бензиламин	350	406	1.16			
Диэтиловый эфир	141	182	1.29	238	271	1.14
Диметилформамид	165	193	1.17	283	298	1.05
Диметилсульфоксид	213	238	1.12	319	330	1.03
Пиридин	288	368	1.28	430	464	1.08
Тетрагидрофуран	152	194	1.27	257	287	1.12
Триэтиламин	432	490	1.14			
Этилацетат	83	112	1.36	129	154	1.19

Как видно из таблицы 3, экспериментальные сдвиги частот О-Н групп заметно больше, чем рассчитанные. Это связано с появлением кооперативности водородных связей в комплексах спиртов под влиянием взаимодействия с хлороформом. На основе полученных данных проведен расчет коэффициентов кооперативности по уравнению (15), результаты представлены в таблице 3. Анализ значений  $A_b$  показывает, что коэффициенты кооперативности комплексов метанола больше, чем 2,2,2-трифторэтанола. Это вызвано меньшей протоноакцепторностью кислорода молекулы  $CF_3CH_2OH$  за счет индуктивного эффекта трифтометильной группы. Изменение факторов кооперативности в исследуемых системах идет нелинейно в зависимости от протоноакцепторности оснований.

Используя предложенную методику можно изучать кооперативные эффекты и в других комплексах Х-Н...В при их растворении в любом протонодонорном растворителе.

### Кооперативное влияние протоноакцепторных растворителей на прочность водородных связей.

В этом разделе нами предложена методика оценки кооперативного влияния протоноакцепторных растворителей на прочность водородных связей в системе  $(ROH)_2...B$ . Такие системы образуются при растворении димеров спирта в основаниях.

Нами были определены частоты О-Н групп метанола в тройных комплексах  $(CH_3OH)_2...B$  с пятью различными основаниями (В). Полученные значения  $\nu_b^{[(CH_3OH)_2...B]_B}$ , относящейся к поглощению закомплексованной с основанием О-Н группы метанола, и  $\nu_{Ox}^{[(ROH)_2...B]_B}$ , относящейся к поглощению О-Н группы метанола, связанной с другой молекулой спирта, представлены в таблице 4. Для оценки вклада кооперативных эффектов были определены частоты О-Н групп метанола в комплексах с основаниями состава (1:1)  $\nu^{(CH_3OH...B)_B}$  в среде В (таблица 4). Частоты димера метанола в основаниях  $\nu^{[(CH_3OH)_2]_B}$  экспериментально получить нельзя, поскольку метанол образует водородные связи с растворителем. Эти значения были рассчитаны по уравнению (16) (таблица 4):

$$\nu^{[(CH_3OH)_2]_B} = 3552 - 20.4 \times S_{vw} - 0.2 \quad (16)$$

Коэффициенты кооперативности водородных связей в тройных комплексах  $(CH_3OH)_2...B$  были определены по уравнениям (17а,б) (таблица 4):

$$A_b = \frac{(\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B} - \nu_b^{[(CH_3OH)_2...B]_B})}{(\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B} - \nu^{(CH_3OH...B)_B})}; \quad A_{Ox} = \frac{(\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B} - \nu_{Ox}^{[(CH_3OH)_2...B]_B})}{(\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B} - \nu^{[(CH_3OH)_2]_B})}, \quad (17а,б)$$

где  $\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B}$  - частота свободной О-Н группы метанола в среде основания В. Поскольку в чистом основании метанол находится в закомплексованном состоянии, эти величины невозможно определить экспериментально. Они были рассчитаны по уравнению (18), полученному из корреляций частоты О-Н группы метанола в инертных растворителях с параметром  $S_{VW}$ :

$$\nu_{своб}^{(CH_3OH)_B} = 3654 - 10.3 \times S_{VW} + 0.9 \quad (18)$$

Таблица 4. Частоты связанных О-Н групп метанола ( $\text{см}^{-1}$ ), коэффициенты кооперативности водородных связей в тройном комплексе  $(\text{CH}_3\text{OH})_2 \dots \text{B}$  ( $A_b$  и  $A_{Ox}$ ).

Основание	$\nu^{(ROH \dots B)_B}$	$\nu_b^{[(ROH)_2 \dots B]_B}$	$A_b$	$\nu^{[(ROH)_2]_B}$	$\nu_{Ox}^{[(ROH)_2 \dots B]_B}$	$A_{Ox}$
Ацетонитрил	3540	3454	2.05	3487	3454	1.24
Диметилсульфоксид	3374	3246	1.53	3476	3431	1.32
Пиридин	3315	3200	1.37	3499	3436	1.49
3-Метилпиридин	3306	3195	1.34	3507	3420	1.70
Триэтиламин	3244	3150	1.23	3538	3440	1.89

Анализ полученных значений показывает, что обе водородные связи в тройном комплексе  $(\text{CH}_3\text{OH})_2 \dots \text{B}$ , образующемся в протоноакцепторном растворителе, усиливаются, причем коэффициент кооперативности водородной связи О-Н...В ( $A_b$ ) уменьшается (рис. 6а), а коэффициент кооперативности водородной связи О-Н...О ( $A_{Ox}$ ) увеличивается (рис. 6б) с ростом акцепторной силы оснований, за меру которой взяты частоты О-Н группы метанола в комплексах  $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{B}$ .

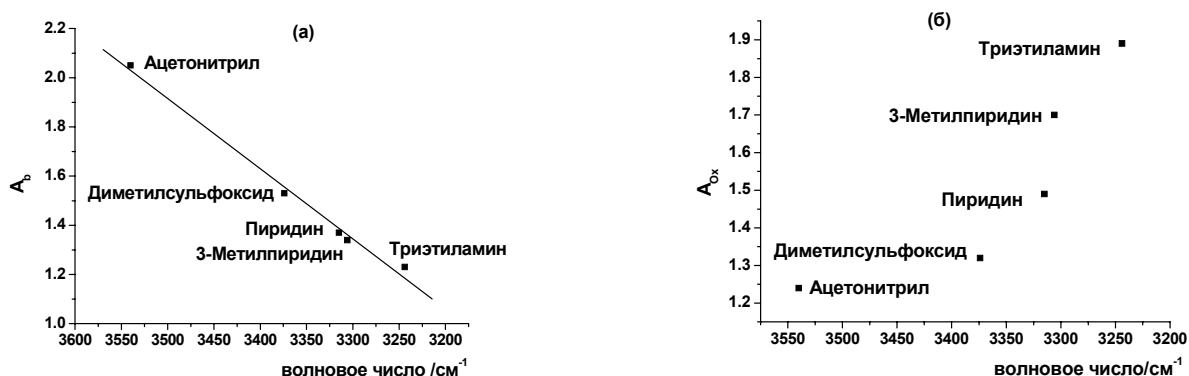


Рис. 6. Сопоставление коэффициентов кооперативности водородных связей  $A_b$  (а) и  $A_{Ox}$  (б) в тройном комплексе  $(\text{CH}_3\text{OH})_2 \dots \text{B}$  с частотами О-Н групп в комплексах  $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{B}$ .

Наши результаты количественно и качественно совпали с данными ИК-спектроскопии матричной изоляции в твердом аргоне (Maes G., 1993). Это дает нам основания полагать, что принципы экспериментального определения параметров кооперативности водородной связи в растворе, разработанные нами, являются корректными.

Предложенная методика по оценке кооперативного влияния протоноакцепторных растворителей была применена для изучения водородных связей в комплексах пиридина с различными спиртами. Полученные значения коэффициентов кооперативности водородных связей в комплексах пиридина с димерами спирта  $(\text{ROH})_2 \dots \text{NC}_5\text{H}_5$  практически не зависят от длины алкильного радикала в молекулах спиртов. Взаимное влияние водородных связей в изученных тройных комплексах  $(\text{ROH})_2 \dots \text{NC}_5\text{H}_5$  приводит к их обоюдному упрочнению по сравнению с водородными связями в двойных комплексах  $\text{ROH} \dots \text{O}(\text{R})\text{H}$  и  $\text{ROH} \dots \text{NC}_5\text{H}_5$ .

Предложенная методика может быть применена для определения коэффициентов кооперативности водородных связей в других системах  $(\text{X-H})_2 \dots \text{B}$ , образующихся при кооперативном взаимодействии димеров  $(\text{X-H})_2$  с протоноакцепторным растворителем (В).

## Принципы определения количественных параметров кооперативности водородных связей в кластерах самоассоциированных жидкостей.

Нами предложен новый подход к определению энтальпий самоассоциации водородосвязанных жидкостей, на примере алифатических спиртов. Он основан на преобразовании уравнения (9) по выделению вклада энтальпии специфического взаимодействия из энтальпии сольватации к следующему виду (19):

$$\Delta H_{\text{самоасс}}^{\text{ROH}} = (\delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}} - \delta h^{\text{ROH}}) \times V_X^{\text{ROH}} - \Delta H_p^{\text{ROH/C}_6\text{H}_{12}} - (0.34 + 0.61\sqrt{\delta h^{\text{ROH}}}) \times [(\Delta H_p^{\text{ROH/CCl}_4} - \Delta H_p^{\text{ROH/C}_6\text{H}_{12}}) - (\delta h^{\text{CCl}_4} - \delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}) \times V_X^{\text{ROH}}] \quad (19)$$

В качестве стандартного растворителя  $S_0$  взят тетрахлорметан. Рассчитанные значения энтальпий самоассоциации исследуемых спиртов представлены в таблице 5. Чтобы оценить вклад эффекта кооперативности водородных связей в кластерах необходимо сопоставить полученные значения энтальпий самоассоциации с энтальпиями образования линейных димеров спирта, в которых кооперативные эффекты отсутствуют.

Получить энтальпии образования димеров с помощью уравнения (9) невозможно. Рассчитать эти значения можно, приняв, что протоноакцепторные способности спиртов, отнесенные к какому-то стандартному протоноакцептору, не зависят от природы протонодонора. Если взять диэтиловый эфир как стандартный протоноакцептор и хлороформ как протонодонор, соответственно, то энтальпию образования димеров спирта можно определить по уравнению (20):

$$\Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH...O(R)H}} = \Delta H_{\text{BC}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O...HOR}} \times \left( \Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH...HCCl}_3} / \Delta H_{\text{BC}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O...HCCl}_3} \right), \quad (20)$$

где  $\Delta H_{\text{BC}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O...HOR}}$  - энтальпия образования водородной связи в комплексе  $\text{ROH...O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH...HCCl}_3}$  - энтальпия образования водородной связи в комплексе  $\text{ROH...HCCl}_3$ ;  $\Delta H_{\text{BC}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O...HCCl}_3}$  - энтальпия образования водородной связи в комплексе  $\text{Cl}_3\text{CH...O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Значения энтальпий димеризации, рассчитанные по уравнению (20), приведены в таблице 5. Корректность полученных значений энтальпий подтверждена с помощью метода ИК – спектроскопии и правила Бэджера – Бауэра.

Энтальпии самоассоциации значительно превышают энтальпии образования линейных димеров спиртов. Это связано с проявлением кооперативных эффектов при переходе к комплексам сложного состава. Коэффициенты кооперативности водородных связей в кластерах спирта были рассчитаны как отношение энтальпии самоассоциации к энтальпии образования димера спирта (таблица 5) (уравнение 21):

$$A = \Delta H_{\text{самоасс}}^{\text{ROH}} / \Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH...O(R)H}} \quad (21)$$

Таблица 5. Энтальпии самоассоциации и образования димеров спиртов (кДж/моль, T=298 K), коэффициенты кооперативности водородных связей в кластерах спиртов.

Спирт (ROH)	$\Delta H_{\text{самоасс}}^{\text{ROH}}$	$\Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH...O(R)H}}$	A
Метанол	-15.1	-9.3	1.5
Этанол	-16.9	-9.2	1.8
Пропанол-1	-17.7	-8.3	2.1
Бутанол-1	-17.7	-8.9	1.9
Гексанол-1	-17.7	-8.4	2.0
Октанол-1	-17.7	-8.0	2.1
Бензиловый спирт	-15.1	-10.8	1.4
Циклогексанол	-16.2	-4.5	3.6

## Принципы определения количественных параметров кооперативности водородных связей кластеров самоассоциированных жидкостей с протоноакцепторами.

Нами разработана схема расчета энтальпии кооперативной водородной связи на примере изучения специфических взаимодействий пиридина с кластерами спиртов. Растворение протоноакцептора В в спиртах приводит к смещению равновесий между свободными и связанными О-Н группами, поскольку он образует водородные связи с протоном ассоциата спирта. В результате образования кооперативной водородной связи основания В с кластером разрывается одна водородная связь спирт – спирт. Суммарный эффект данного процесса или, по-другому, энтальпию специфического взаимодействия акцептора протона со спиртом можно представить в виде разности (22):

$$\Delta H_{63(cn)}^{B/ROH} = \Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots B} - \Delta H_{самоасс}^{ROH}, \quad (22)$$

где  $\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots B}$  - энтальпия кооперативной водородной связи основания В с кластером спирта;  $\Delta H_{самоасс}^{ROH}$  - энтальпия самоассоциации спирта. Если преобразовать уравнение (22), то можно рассчитать значения  $\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots B}$ , для этого нужно знать величины  $\Delta H_{63(cn)}^{B/ROH}$  и  $\Delta H_{самоасс}^{ROH}$ .

Значения энтальпии специфического взаимодействия определены по уравнению (9) (таблица 6). Для этого использованы данные по энтальпиям растворения пиридина в различных спиртах. Величины энтальпии самоассоциации исследуемых спиртов взяты из таблицы 5. С помощью них и значений энтальпий специфического взаимодействия рассчитаны энтальпии кооперативной водородной связи. Результаты расчетов представлены в таблице 6. Для того чтобы оценить вклад кооперативных эффектов, энтальпии водородной связи пиридина с кластерами спирта сопоставлены с энтальпиями образования двойного комплекса пиридина со спиртом. Значения последних рассчитаны по уравнению (9), необходимые для этого данные были измерены калориметрически. Энтальпии образования водородной связи молекулы пиридина с молекулой спирта приведены в таблице 6.

Таблица 6. Энтальпии специфического взаимодействия пиридина со спиртами, энтальпии кооперативной водородной связи пиридина с кластерами спиртов и энтальпии водородной связи в двойном комплексе пиридина со спиртом (кДж/моль, T=298 K).

Спирт	$\Delta H_{63(cn)}^{C_5H_5N/ROH}$	$\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots NC_5H_5}$	$\Delta H_{BC}^{ROH \dots NC_5H_5}$
Метанол	-5.8	-20.9	-16.2
Этанол	-3.2	-20.1	-15.9
Бутанол-1	-1.9	-19.6	-15.8
Гексанол-1	-1.9	-19.6	-15.5
Октанол-1	-1.0	-18.7	-15.6

Из данных таблицы 6 хорошо видно, что при переходе от комплексов состава 1:1 к комплексам пиридина с кластерами спиртов энтальпия водородной связи заметно увеличивается. Это связано с наличием эффекта положительной кооперативности при взаимодействии основания с кластером спирта. Предложенный подход дает возможность оценить ее величину в виде вклада в энтальпию водородной связи, либо в виде коэффициентов кооперативности.

Используя разработанный метод, мы изучили кооперативные взаимодействия в комплексах различных оснований с алифатическими спиртами. Нами рассчитаны энтальпии кооперативной водородной связи двадцати оснований с кластерами метанола, гексанола-1 и октанола-1. Полученные значения энтальпий кооперативной водородной связи были сопоставлены со значениями энтальпий образования комплексов спирт-основание состава 1:1. В этом случае также оказалось, что кооперативные эффекты приводят к заметному упрочнению водородных связей в многочастичных комплексах. Причем величина упрочнения зависит нелинейно от протоноакцепторных способностей оснований. Анализ

вклада кооперативных эффектов с точки зрения структуры спиртов показывает, что для метанола, гексанола-1 и октанола-1 вклад кооперативности водородных связей в энтальпию практически одинаков.

#### Влияние размеров кластеров на величину энтальпии кооперативной водородной связи.

В работе нами изучено влияние размеров кластеров на величину вклада кооперативных эффектов. Для этого мы сравнили между собой энтальпии водородных связей основания с кластерами спирта ( $\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots B}$ ) и энтальпии водородной связи основания с димером спирта ( $\Delta H_{BC}^{(ROH)_2 \dots B}$ ). Для определения величины  $\Delta H_{BC}^{(ROH)_2 \dots B}$  нами предложено уравнение (23):

$$\Delta H_{BC}^{(ROH)_2 \dots B} = \Delta H_{BC}^{ROH \dots B} \times \sqrt{A_b} + \Delta H_{BC}^{ROH \dots O(R)H} \times (\sqrt{A_{ox}} - 1), \quad (23)$$

где  $A_b$  - коэффициент кооперативности водородной связи OH...B в тройном комплексе;  $A_{ox}$  - коэффициент кооперативности связи OH...O в тройном комплексе;  $\Delta H_{BC}^{ROH \dots B}$  - энтальпия образования комплекса ROH...B;  $\Delta H_{BC}^{ROH \dots O(R)H}$  - энтальпия димеризации спирта. Уравнение (23) базируется на том факте, что обе водородные связи в тройном комплексе усиливаются.

В таблице 7 представлены значения энтальпий образования водородной связи пиридина с мономером, димером и кластером спирта.

Таблица 7. Энтальпии водородной связи в комплексах пиридина с мономером, димером и кластером спирта (кДж/моль, T=298 K).

Спирт	$\Delta H_{BC}^{ROH \dots NC_5H_5}$	$\Delta H_{BC}^{(ROH)_2 \dots NC_5H_5}$	$\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots NC_5H_5}$
Метанол	-16,2	-20,7	-20,9
Этанол	-15,9	-20,9	-20,1
Бутанол-1	-15,8	-21,3	-19,6
Гексанола-1	-15,5	-21,0	-19,6
Октанол-1	-15,6	-20,5	-18,7

При анализе данных таблицы 7 можно сказать, что энтальпия кооперативных водородных связей при переходе от тройного комплекса к реально существующим кластерам водородосвязанной жидкости практически не меняется. Размер углеводородного радикала в спиртах не влияет на энтальпию водородной связи.

#### Определение количественных параметров кооперативности водородных связей кластеров самоассоциированных жидкостей с протонодонорами.

Протонодоноры способны образовывать водородные связи с кластерами спирта без реорганизации растворителя. Нами изучены водородные связи различных спиртов с хлороформом, который является стандартным протонодонором, так как не проявляет протоноакцепторных свойств. На основе калориметрических измерений нами определены энтальпии специфического взаимодействия хлороформа в спиртах по уравнению (9) (таблица 8). Они представляют собой энергетический эффект образования водородной связи хлороформа с кластерами спирта.

Чтобы проанализировать, как цепочка водородных связей в ассоциатах спиртов влияет на образование связи с молекулой хлороформа, мы сопоставили полученные значения с энтальпиями образования комплекса состава 1:1 (ROH...HCCl<sub>3</sub>) (таблица 8). Для определения последних величин были проведены калориметрические измерения. Оказалось, что значения энтальпии образования водородных связей хлороформа с мономерами спирта заметно превышают значения энтальпии образования водородных связей хлороформа с кластерами спирта, что подтверждает наличие кооперативного влияния цепочки водородных связей спирт-спирт на протоноакцепторные способности свободных неподеленных



электронных пар кислорода. Для расчета коэффициентов кооперативности нами предложено соотношение (24). Рассчитанные значения представлены в таблице 8.

$$A_b = \Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots HCCl_3} / \Delta H_{BC}^{ROH \dots HCCl_3} \quad (24)$$

Из таблицы 8 видно, что для всех спиртов величины коэффициентов кооперативности меньше единицы. Это говорит о том, что взаимодействие хлороформа с кластерами спиртов носит антикооперативный характер, то есть водородные связи ослабляются. Наименьшее значение  $A_b$  имеет бензиловый спирт, исходя из этого можно говорить, что в этом случае антикооперативный эффект при взаимодействии с хлороформом имеет максимальную величину среди исследованных систем.

Таблица 8. Энтальпии образования водородных связей хлороформа с кластерами и с мономерами алифатических спиртов (кДж/моль, T=298 K), коэффициенты кооперативности водородных связей.

Спирт	$\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots HCCl_3}$	$\Delta H_{BC}^{ROH \dots HCCl_3}$	$A_b$
Метанол	-6.3	-7.0	0.9
Этанол	-6.5	-7.3	0.9
Бутанол-1	-4.9	-7.1	0.7
Гексанол-1	-4.3	-7.0	0.6
Октанол-1	-3.6	-6.9	0.5
Пропанол- 2	-5.0	-7.0	0.7
трет-Бутанол	-3.2	-7.8	0.4
Циклогексанол	-3.5	-5.1	0.7
Бензиловый спирт	-3.2	-7.6	0.4

#### Определение количественных параметров кооперативности водородных связей кластеров самоассоциированных жидкостей с амфифильными соединениями.

Нами предложена методика изучения взаимодействий ассоциированных жидкостей с амфифильными соединениями, в качестве которых взят метанол. В работе были измерены величины энтальпий растворения метанола в некоторых спиртах. На их основе определены энтальпии специфического взаимодействия (таблица 9). Метанол при растворении в спиртах взаимодействует с кластерами. Поскольку молекулы при образовании водородных связей влияют на свойства друг друга, эти взаимодействия являются кооперативными. Коэффициенты кооперативности водородной связи метанола с кластерами спиртов ( $A_b$ ) рассчитываются как отношение энтальпии специфического взаимодействия метанола со спиртом к энтальпии водородной связи комплекса метанол-спирт (уравнение 25).

$$A_b = \Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots O(CH_3)_n H} / \Delta H_{BC}^{CH_3OH \dots O(R)H} \quad (25)$$

Чтобы определить коэффициенты кооперативности необходимо знать величину энтальпии водородной связи в двойном комплексе метанол-спирт. Для ее расчета предложено следующее соотношение (26):

$$\Delta H_{BC}^{CH_3OH \dots O(R)H} = \Delta H_{BC}^{CH_3OH \dots O(C_2H_5)_2} \times \left( \Delta H_{BC}^{R(H)O \dots HCCl_3} / \Delta H_{BC}^{(C_2H_5)_2O \dots HCCl_3} \right) \quad (26)$$

где  $\Delta H_{BC}^{CH_3OH \dots O(C_2H_5)_2}$  - энтальпия образования водородной связи метанола с диэтиловым эфиром;  $\Delta H_{BC}^{R(H)O \dots HCCl_3}$  - энтальпия образования водородной связи в комплексе  $ROH \dots HCCl_3$ ;  $\Delta H_{BC}^{(C_2H_5)_2O \dots HCCl_3}$  - энтальпия образования водородной связи в комплексе  $Cl_3CH \dots O(C_2H_5)_2$ .

В основе уравнения (26) лежит предположение о том, что протоноакцепторная способность спиртов относительно какого-либо протоноакцептора (диэтиловый эфир) не зависит от природы протонодонора (хлороформ).

Из полученных данных (таблица 9) можно сделать вывод, что значения энтальпий водородной связи метанола с кластерами спиртов значительно превосходят энтальпии образования двойных комплексов метанол-спирт. Это указывает на проявление кооперативности взаимодействий. Полученные значения  $A_b$  несколько меньше, чем данные по коэффициентам кооперативности водородных связей в кластерах самих спиртов (таблица 5). Это говорит о том, что величина кооперативных эффектов при самоассоциации спиртов больше, чем при их взаимодействии с метанолом.

Таблица 9. Энтальпии образования водородных связей метанола с кластерами и мономерами спиртов (кДж/моль,  $T=298\text{ K}$ ), коэффициенты кооперативности водородных связей.

Спирт	$\Delta H_{BC}^{(ROH)_n \dots O(CH_3)_H}$	$\Delta H_{BC}^{ROH \dots O(CH_3)_H}$	$A_b$
Метанол	-15.0	-9.7	1.5
Этанол	-16.5	-10.1	1.6
Бутанол-1	-17.6	-9.8	1.8
Гексанол-1	-17.5	-9.7	1.8
Октанол-1	-17.5	-9.6	1.8
Пропанол-2	-17.1	-9.7	1.8
трет-Бутанол	-19.6	-10.8	1.8
Циклогексанол	-14.5	-7.1	2.0
Бензиловый спирт	-15.4	-10.5	1.5

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод разделения энтальпии сольватации на энтальпию неспецифической сольватации и энтальпию специфического взаимодействия. С помощью него рассчитано более 300 величин энтальпий образования водородной связи. Предложенный метод позволяет определять энтальпии специфического взаимодействия в различных растворителях, в том числе ассоциированных за счет водородных связей.
2. Предложен новый метод анализа влияния растворителя, вызванного неспецифическими взаимодействиями, на характеристики ИК-спектров поглощения. Работоспособность метода продемонстрирована на примере изучения влияния среды на частоты связанных X-H ( $X = O, N$ ) групп в комплексах метанола, 2,2,2-трифторэтанола, фенола и дифениламина с основаниями и в димерах спиртов, на частоты свободных O-H групп спиртов и X=O ( $X = S, P, N, C$ ) групп различных органических соединений. Предложенный метод позволяет получить частоты валентных колебаний свободных и связанных групп в газовой фазе на основе ИК-спектральных исследований в растворе.
3. Впервые разработана схема определения коэффициентов кооперативности водородных связей в тройных комплексах, образующихся в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях.
4. Разработан новый метод определения энтальпий самоассоциации водородосвязанных жидкостей. Разработана методика расчета энтальпии образования водородных связей в открытых димерах спирта. Сопоставление энтальпий самоассоциации спиртов с энтальпиями образования димеров показало кооперативный характер взаимодействий в кластерах спирта.
5. Впервые разработан метод определения энтальпий кооперативных водородных связей кластеров самоассоциированной жидкости с протонодонорами, протоноакцепторами и амфифильными соединениями. Показано, что энтальпия кооперативной водородной связи в тройных комплексах  $(ROH)_2 \dots B$  существенно не отличается от энтальпии кооперативной водородной связи основания B с реально существующими кластерами спиртов.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Solomonov B.N. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation / B.N. Solomonov, V.B. Novikov, M.A. Varfolomeev, N.M. Milesenko // *Journal of Physical Organic Chemistry*. - 2005. - V.18, №1. - P.49-61.
2. Соломонов Б.Н. Влияние кооперативности водородного связывания на термохимию сольватации протоноакцепторов в метаноле / Б.Н. Соломонов, М.А. Варфоломеев, А.Е. Климовицкий, В.Б. Новиков, Д.А. Файзуллин // *Журнал физической химии*. - 2005. - Т.79, №7. - С.1199-1202.
3. Соломонов Б.Н. Оценка Ван дер Ваальсового взаимодействия молекул растворимого вещества и растворителя по ИК – спектрам / Б.Н. Соломонов, М.А. Варфоломеев, А.Е. Климовицкий, В.Б. Новиков // *Журнал физической химии*. - 2005. - Т.79, №7. - С.1274-1277.
4. Solomonov B.N. Calorimetric Determination of the Hydrogen-Bonding Enthalpy for the Neat Aliphatic Alcohols / B.N. Solomonov, V.B. Novikov, M.A. Varfolomeev, A.E. Klimovitskii // *Journal of Physical Organic Chemistry*. - 2005. - V. 18, №11. - P.1132-1137.
5. Solomonov B.N. A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, V.B. Novikov // *Journal of Physical Organic Chemistry*. - 2006. - V.19, №4. -P.263-268.
6. Solomonov B.N. New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 1. Assessment of Van der Waals interactions / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, A.E. Klimovitskii, V.B. Novikov // *Spectrochimica Acta*. - 2006. - V. A64, №2. - P.397-404.
7. Solomonov B.N. New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 2. Assessment of cooperativity effects / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, A.E. Klimovitskii, V.B. Novikov // *Spectrochimica Acta*. - 2006. - V. A64, №2. - P.405-411.
8. Varfolomeev M.A. A new approach to assessment of self-association enthalpies in H-bond liquids / M.A. Varfolomeev, V.B. Novikov, A.E. Klimovitskii, B.N. Solomonov // *Book of abstracts XVI International Conference Horizons in H-bond Research*. - Roskilde, 2005. - P.54.
9. Varfolomeev M.A. Cooperative hydrogen bond enthalpies determination by calorimetry method / M.A. Varfolomeev, B.N. Solomonov // *Book of abstracts XVI International Conference Horizons in H-bond Research*. - Roskilde, 2005. - P.75.
10. Соломонов Б.Н. Калориметрическое определение энтальпии кооперативной водородной связи / Б.Н. Соломонов, М.А. Варфоломеев // *Сборник тезисов XV международной конференции по химической термодинамике в России*. - Москва, 2005. - Т.1. - С.226.
11. Варфоломеев М.А. Калориметрический метод определения энтальпий самоассоциации водородносвязанных жидкостей / М.А. Варфоломеев, В.Б. Новиков, А.Е. Климовицкий, Б.Н. Соломонов // *Сборник тезисов XV международной конференции по химической термодинамике в России*. - Москва, 2005. - Т.1. - С.227.
12. Varfolomeev M.A. The specific self-association enthalpy in H-bonding solvents. Estimation of cooperative interaction / M.A. Varfolomeev, V.B. Novikov, B.N. Solomonov // *Book of abstracts III International conference "Hydrogen bonding and Molecular interactions"*. - Kyiv, 2006. - P.68.
13. Novikov V.B. Chloroform as a standard proton donor for the calorimetric investigation of H-bonding / V.B. Novikov, M.A. Varfolomeev, D.I. Abaidullina, N.Z. Gainutdinova, B.N. Solomonov // *Book of abstracts of III International conference "Hydrogen bonding and Molecular interactions"*. - Kyiv, 2006. - P.133.
14. Novikov V.B. A new method for determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy / V.B. Novikov M.A. Varfolomeev, B.N. Solomonov // *Book of abstracts of III International conference "Hydrogen bonding and Molecular interactions"*. - Kyiv, 2006. - P.134.

15. Solomonov B.N. A new method of estimation of van der Waals interactions contribution in IR spectra vibration frequency / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, V.B. Novikov, A.E. Klimovitskii, D.I. Abaidullina // Book of abstracts of III International conference "Hydrogen bonding and Molecular interactions". – Kyiv, 2006. – P.154.
16. Соломонов Б.Н. Кооперативные водородные связи в растворе / Б.Н. Соломонов, М.А. Варфоломеев // Сборник тезисов XIII Симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. - Санкт-Петербург, 2006. – С.21.
17. Гайнутдинова Н.З. Термодинамика образования водородных связей неэлектролитов с самоассоциированными жидкостями / Н.З. Гайнутдинова, М.А. Варфоломеев // Сборник тезисов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006". - Москва, 2006. – С. 130.